



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 40 24 909 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C23F 1/34**  
// C25D 1/00, B29C  
33/38, H01L 21/90,  
21/3205, G03F 7/00,  
H05K 3/06

②1 Aktenzeichen: P 40 24 909.3  
②2 Anmeldetag: 6. 8. 90  
④3 Offenlegungstag: 13. 2. 92

DE 40 24 909 A 1

⑦1 Anmelder:  
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 7500  
Karlsruhe, DE

⑦2 Erfinder:  
Bacher, Walter, Dr., 7513 Stutensee, DE; Schwarz,  
Rolf, 7500 Karlsruhe, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Selektive alkalische Ätzlösung für Kupfer oder Kupferlegierungen

DE 40 24 909 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine alkalische Ätzlösung für Kupfer oder Kupferlegierungen, enthaltend

- a) Metall- oder Ammoniumchlorit
- b) Metall- oder Ammoniumcarbamat
- c) Ammoniak oder aliphatisches Amin oder aliphatisches Polyamin

Eine selektive alkalische Ätzlösung für Kupfer ist aus der US-PS 38 44 857 bekannt. Diese Ätzlösung besteht aus dem Alkalimetall- oder Ammoniumsalz einer Chlorsauerstoffsäure, insbesondere aus Natriumchlorit, Kupferamminchlorid, einem Ammoniumsalz als Puffer und Ammoniak in einer Menge, daß ein pH-Wert von 8 bis 12 erreicht wird.

Eine weitere alkalische Ätzlösung für Kupfer wird in der US-PS 39 19 100 beschrieben. Diese Ätzlösung enthält Kupferionen, Sulfamationen und Ammoniumionen bei einem pH-Wert von mehr als 7, vorzugsweise 8 bis 12.

Bei Ätzlösungen, die wie die vorgenannten eine ammoniakalische Cu(II)-Chlorid-Lösung enthalten, besteht die Gefahr, daß außer Kupfer auch Nickel angegriffen wird. Die Selektivität gegenüber Nickel und die Ätzgeschwindigkeit sind pH-abhängig. Weiterhin kann ein dichter, schwer löslicher CuCl-Überzug auf der zu ätzenden Kupferschicht den weiteren Angriff des Ätzmediums verhindern. Selbst wenn man die Ätzbedingungen, vor allem den pH-Wert und die Verweilzeit des zu ätzenden Gegenstands im Ätzbad streng kontrolliert, muß damit gerechnet werden, daß zugleich Nickelteile angegriffen werden.

Im Fall, daß Kupferlegierungen, z. B. Messing oder Bronze abgeätzt werden sollen, versagen diese Ätzlösungen völlig, vor allem wenn Blei als Legierungsbestandteil anwesend ist.

Die bekannten sauren Ätzlösungen für Kupfer auf der Basis von Eisenchlorid, etwa nach der DE-OS 36 23 504, sind gegenüber Nickel nicht selektiv.

Aufgabe der Erfindung ist, eine selektive Ätzlösung für Kupfer oder Kupferlegierungen vorzuschlagen, die die Nachteile der bekannten Ätzlösungen nicht aufweist und die insbesondere die Oberfläche von Nickelgegenständen durch Abtrag oder Korrosion nicht verschlechtert. Die Ätzlösung soll ferner auch Kupferlegierungen, die Blei enthalten, sowie Messing und Bronze auflösen können, ohne daß Nickel angegriffen wird. Die Ätzlösung soll frei von Kupferionen sein.

Demgemäß wurde die eingangs definierte Ätzlösung gefunden.

In den Unteransprüchen werden besonders geeignete Ätzlösungen sowie eine besonders bevorzugte Anwendungsmöglichkeit beschrieben.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäßen Ätzlösungen bei der galvanischen Abformung von Mikrostrukturkörpern angewendet.

Hierbei wird ein mikrostrukturierter Körper, der durch Bestrahlen mit Röntgenstrahlung und anschließend Herauslösen der bestrahlten Bereiche hergestellt wurde, abgeformt.

Der mikrostrukturierte Körper besteht aus einer Grundplatte, auf der sich Mikrostrukturen aus einem als Röntgenresist geeigneten Polymerkunststoff erheben. Der Strukturgrund besteht aus Metall und wird zur galvanischen Abformung als Kathode geschaltet, so daß sich zwischen den Mikrostrukturen und auch darüber

hinaus ein geeignetes Metall, insbesondere Nickel, abscheiden kann. Damit der entstandene Nickelkörper leichter von dem mikrostrukturierten Körper getrennt werden kann, wird dessen Strukturgrund mit mindestens einer Trennschicht überzogen. Häufig wird auf dem Strukturgrund zuerst eine sehr dünne Goldschicht abgeschieden, die anschließend mit einer Kupferschicht überzogen wird.

Nach der galvanischen Abformung des auf diese Weise vorbereiteten mikrostrukturierten Körpers mit Nickel wird der entstandene Nickelkörper abgetrennt. Dieser Nickelkörper weist auf den Stirnflächen seiner Mikrostrukturen die oben erwähnte Kupferschicht und Reste der Goldschicht auf. Da solche Nickelkörper Werkzeuge darstellen können, von denen eine hohe Präzision, insbesondere eine glatte und unbeschädigte Oberfläche gefordert wird, muß die Kupferschicht auf eine Weise entfernt werden, daß die darunterliegende Nickeloberfläche nicht angegriffen wird.

Hierzu sind die erfindungsgemäßen Ätzlösungen sehr gut geeignet.

Neben reinem Kupfer können auch seine Legierungen, insbesondere Messing und Bronze, die ihrerseits auch Blei enthalten können, sowie bleihaltiges Kupfer mit gleicher Selektivität von der Nickeloberfläche entfernt werden.

Ein wesentlicher Vorzug der erfindungsgemäßen Ätzlösungen besteht in der stark vereinfachten Prozeßkontrolle des Ätzzvorgangs.

Es reicht völlig aus, die Ätzlösung vor ihrer Verwendung auf einen pH-Wert von ungefähr 9 bis 11, vorzugsweise 10 einzustellen; eine Kontrolle und Nachregulierung des pH-Werts während des Ätzzvorgangs ist überflüssig, solange die Ätzlösung im Überschuß eingesetzt wird. Auch die Konzentration des Chlorits und des Carbamats braucht nicht überwacht zu werden. Ferner muß die Verweilzeit des zu behandelnden Gegenstandes in der Ätzlösung nicht kontrolliert werden, da auch nach langen Ätzzeiten Nickel nicht angegriffen wird.

Als Endpunktkontrolle bietet sich an, den Konzentrationsanstieg des Kupfers in der Ätzlösung zu verfolgen.

Sobald die Kupferkonzentration nicht mehr ansteigt, ist die Reaktion beendet. Erleichtert wird diese Endpunktkontrolle durch die Tatsache, daß die Ätzlösung selbst kein Kupfer enthält.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Durchführungsbeispielen näher erläutert.

## Beispiel 1

Präzise gewogene Plättchen aus Reinstkupfer und aus verschiedenen Kupfer-Zink-Legierungen (auch bleihaltig) und Kupfer-Zinn-Legierungen wurden nach einer mechanischen Bearbeitung auf einer Ultrafräse bis auf  $R_a < 0.15 \mu m$  mit Nickel einseitig galvanisch beschichtet.

Das Kupfer wurde danach mit der nachfolgend beschriebenen Ätzlösung entfernt:

In vollentsalztem Wasser wurden gelöst:

30 g/l Natriumchlorit  $NaClO_2$ , sowie,  
122 g/l Ammoniumcarbammat  $(NH_4)(OCONH_2)$ .

Der pH-Wert wurde mit  $NH_3$ -Lösung auf ca. 10 eingestellt.

Die Behandlung erfolgte bei Raumtemperatur über einige Stunden, bis die gemessene Kupferkonzentration der Lösung konstant blieb. Nach Abschluß der Ätzbehandlung wurde die Probe erneut gewogen und so der Nickel-Abtrag überprüft. Dabei ließ sich kein Abtrag

feststellen. Eine Untersuchung der Ätzlösung auf Nickelionen verlief ebenfalls negativ. Die am Rasterelektronenmikroskop durchgeführte Kontrolle der Nickeloberfläche auf Korrosionsspuren ließ keinen Angriff der Ätzlösung erkennen.

#### Beispiel 2

Mit Hilfe des LIGA-Verfahrens (Röntgenlithographie-Galvanische Abformung) wurde aus einer durch Synchrotronstrahlung von PMMA (Polymethylmethacrylat) erzeugte Primärstruktur durch Galvanoformung aus Nickel ein Abformwerkzeug für die Kunststoff-Mikroabformtechnik hergestellt. Um die Auswirkung der Unterplattierung (sie äußert sich als feiner Metallsaum, der in die freie Struktur hineinragt und beim Abformprozeß als unerwünschte Hinterschneidung wirken kann) zu vermeiden, wurde eine geeignete Abfolge von Sub- $\mu\text{m}$ - bis einige  $\mu\text{m}$  dicken Metallzwischenschichten aufgebracht, ehe die eigentliche Mikrostruktur galvanisiert und durch Galvanoformung zum Abformwerkzeug aufgebaut wurde.

Eine dieser Zwischenschichten besteht aus Kupfer und dient nach der Galvanoformung des Abformwerkzeugs als Trennschicht zur Abtrennung des Nickelteils vom Substrat, auf welchem die Unterplattierung verbleibt.

Zur Entfernung der Kupferzwischenschicht wurde der Formeinsatz für einige Stunden bei Raumtemperatur in der in Beispiel 1 beschriebenen Ätzlösung behandelt.

Die Endpunktkontrolle erfolgte wie in Beispiel 1 durch die Verfolgung des Anstiegs der Kupferkonzentration.

Zur Kontrolle der Nickeloberfläche wurde der Formeinsatz am Rasterelektronenmikroskop untersucht: die Nickelschichten zeigten keinerlei Korrosionsangriff.

Anstelle von Ammoniumcarbamat kann auch ein Metall-, z. B. Na-, K- oder Li-Carbamat verwendet werden.

Ammoniak kann durch ein aliphatisches Amin oder ein aliphatisches Polyamin ersetzt werden. Außerdem kann die Ätzlösung ein nichtionisches, alkaliunempfindliches Tensid zur besseren Benetzbarkeit enthalten.

#### Patentansprüche

1. Selektive alkalische Ätzlösung für Kupfer oder Kupferlegierungen, enthaltend

- a) Metall- oder Ammoniumchlorit
- b) Metall- oder Ammoniumcarbamat
- c) Ammoniak oder aliphatisches Amin oder aliphatisches Polyamin.

2. Ätzlösung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Chlorit-Konzentration im Bereich zwischen 3 g/l und 90 g/l.

3. Ätzlösung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Carbamat-Konzentration im Bereich zwischen 50 g/l und 250 g/l.

4. Ätzlösung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen pH-Wert im Bereich von 9 bis 11.

5. Ätzlösung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein nichtionisches, alkaliunempfindliches Tensid enthält.

6. Verwendung der Ätzlösung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur selektiven Entfernung von Kupfer oder Kupferlegierungen von einer Nickel-Unterlage.

— Leerseite —

**THIS PAGE BLANK (USPTO).**

1/2 (1/1 WPI) - (C) WPI / DERWENT

AN - 1992-057801 [08]  
AP - DE19904024909 19900806; DE19904024909 19900806  
PR - DE19904024909 19900806  
TI - Selective alkaline etching soln. for copper and copper alloys - useful in brasses and bronzes, even when lead is present, completely removes copper to exclusion of nickel

IW - SELECT ALKALINE ETCH SOLUTION COPPER COPPER ALLOY USEFUL BRASS BRONZE EVEN LEAD PRESENT COMPLETE REMOVE COPPER EXCLUDE NICKEL

IN - BACHER W; SCHWARZ R  
PA - (GESL.) KERNFORSCHUNGSZENT KARLSRUHE  
PN - DE4024909 A 19920213 DW199208 000pp  
- DE4024909 C2 19930422 DW199316 C23F1/34 003pp

ORD - 1992-02-13  
IC - C23F1/34 ; C23F1/44  
FS - CPI;EPI  
DC - L03 M14 U11 V04  
AB - DE4024909 An effective etching soln. is claimed for the selective removal of Cu or Cu alloys from a Ni substrate. This soln. is alkaline (pH adjusted to 9-11 by NH3) and contains, (g/l) a metal or NH4 chloride 3-90; and a metal or NH4 carbamate 50-200.

- USE/ADVANTAGE - Fully removes Cu to the exclusion of Ni. Useful in situations when other etching agents cannot be used, e.g. for certain bronzes and brasses, and esp. when Pb is present.

- In an example, precisely weighed plates of the purest Cu and different Cu-Zn alloys (including those contg. Pb) and Cu-Sn alloys were mechanically treated by ultramilling to a Ra value of less than 15 micron, then galvanically coated with Ni on one side. The Cu was then removed by placing in a soln. made from deionised water and contg. (g/l) NaClO230 and (NH4)(OCONH2) 122, and the pH adjusted to 10 by NH3 at room temp. for more than 1 hr. until the Cu concn. in the soln. was constant. The plates were then removed, rinsed clean, and reweighed. No Ni ions were detected in the spent etching soln., and screening electron microscopy of the etched plates' surface showed that no corrosive action of the soln. on the Ni had taken place. (3pp Dwg.No.0/0)

DEAB- DE4024909 Selective etching soln. for dissolving Cu and Cu alloys comprises an aq. soln. contg. metal or ammonium chloride (3-90 g/dm3); metal or ammonium carbamate (50-250 g/dm3); a non-ionic alkali-insensitive surfactant; and NH3 or an aliphatic amine or polyamine, at pH 9-11.

- USE - The prods. remove Cu and its alloys selectively from underlying Ni strata. (Dwg.0/0)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**